

Baterías recargables de litio: fundamentos y materiales

F. GARCIA-ALVARADO

*Departamento de Química Inorgánica y Materiales. Facultad de Ciencias Experimentales y Técnicas
Universidad San Pablo-CEU.28660 Boadilla del Monte, Madrid*

Se presenta una breve revisión sobre los materiales inorgánicos que pueden ser utilizados como electrodo positivo en baterías recargables de litio comparándose éstos entre sí en función de las prestaciones esperadas u obtenidas. Para una correcta comprensión de la química de estado sólido involucrada en este campo se ha dedicado una parte de este artículo a explicar el fundamento de las baterías recargables de litio intentando relacionar claramente los parámetros característicos de estas baterías con la reacción que tiene lugar en el electrodo positivo.

Palabras clave: baterías recargables, intercalación de litio

Lithium rechargeable batteries. Fundamentals and Materials

In this paper, inorganic materials which can be applied as cathodes in lithium rechargeable batteries were reviewed, comparing their expected properties and performances. One part of this paper is devoted to understand the solid state chemistry involved in this field, in order to explain the theoretical aspects of this battery. This work attempts to correlate the battery specific parameters with the reaction that takes place in the positive electrode.

Key words: lithium intercalation, rechargeable batteries

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Baterías Recargables

Existen actualmente numerosos sistemas capaces de convertir energía química en energía eléctrica y por tanto en trabajo útil. Estos sistemas son denominados células electroquímicas, mientras que un conjunto de estas células es normalmente conocido como batería. Si el proceso que ocurre en estas células puede ser invertido eléctricamente sin que se produzca una degradación inmediata del sistema el conjunto de las células recibe, normalmente el nombre de batería recargable o secundaria para distinguirlas de las no recargables o primarias. Entre las primeras las más conocidas son las llamadas de «ácido-plomo» y las de «níquel-cadmio» (Ni-Cd). No cabe duda del papel que dichos sistemas de baterías han desempeñado en el desarrollo de la industria y tecnología actual. Citemos por ejemplo el uso de las «ácido-plomo» en vehículos automóviles o en centrales telefónicas, donde aseguran que cuando se produce una interrupción del suministro eléctrico la línea telefónica, vital en algunas situaciones de emergencia, siga funcionando. Similar utilidad tienen las baterías de Ni-Cd cuando se usan para la construcción de sistemas de alimentación ininterrumpida (UPS en la literatura inglesa) de amplia aplicación en la alimentación de sistemas informáticos medios y pequeños de importancia estratégica elevada, tales como los de uso militar.

Los sistemas o baterías mencionados anteriormente son, como puede suponerse al estar comercializadas desde hace bastante tiempo, bien conocidos por lo que existe un gran

número de publicaciones al respecto donde acudir para obtener información detallada sobre ellos [1-3]. A pesar del buen resultado que estos sistemas proporcionan no debe extrañarnos que tanto fabricantes como usuarios demanden continuamente baterías que sean capaces de desarrollar más energía o potencia pesando menos u ocupando menos volumen, que proporcionen un voltaje más alto, más baratas e incluso, ahora, a finales del siglo XX, dada la creciente preocupación por problemas medioambientales, más seguras y con menos problemas para su reciclado. Téngase en cuenta que tanto plomo como cadmio son metales pesados y de muy alta toxicidad, y al igual que níquel, bastante caros.

La Ciencia ha respondido a las necesidades de la Tecnología con un estudio más profundo de las posibilidades de algunos sistemas basados en reacciones de especies de litio. Dando un ejemplo más de la necesidad de transferencia a la industria, la primera batería de una nueva generación (batería de iones litio) empezó a comercializarse a finales de 1991.

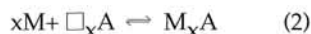
1.2. Batería Recargable de Litio

La construcción de baterías recargables de litio se basa en el almacenamiento en forma electroquímica de la energía libre de un tipo de reacción, conocida desde hace bastante tiempo, sobre la cual existe actualmente una abundante documentación (veanse por ejemplo las referencias [4-9]), y que se denomina de inserción. De una forma general puede decirse que es una reacción en estado sólido en la cual una especie, denominada huésped (M), reacciona, ocupando sitios vacantes (\square) en la

estructura de otra especie denominada anfitrión (A), conservando ésta finalmente ciertas características de su estructura original por lo que puede decirse que una reacción de inserción es un tipo de reacción topotáctica:



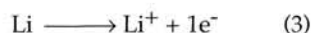
Normalmente si los cambios estructurales producidos en la especie anfitrión no son muy drásticos la reacción puede darse a bajas temperaturas y además de una manera reversible. Aunque no hay mucho acuerdo sobre la nomenclatura para este tipo de reacciones, el uso ha hecho frecuente que asignemos a las reacciones de inserción reversibles el nombre de reacciones de intercalación, si bien algunos autores solo utilizan tal nombre para referirse a reacciones de inserción en compuestos bidimensionales (laminares), probablemente debido a que la mayoría de las reacciones en dichos compuestos resultan ser reversibles. A lo largo de este texto nos referiremos indistintamente a estas reacciones como de inserción o de intercalación, teniendo en cuenta que en todo momento hablaremos de procesos reversibles, los únicos útiles para el desarrollo de baterías secundarias:



La especie huésped puede ser tanto iónica como molecular (por ejemplo Li^+ , Na^+ , H_2O , NH_3 , ...) mientras que la especie anfitrión suele ser un sólido, por lo general cristalino, con una estructura «abierta», con sitios asequible para el huésped (figura 1) interconectados para permitir su difusión.

En la figura 2 puede verse el esquema de una batería de litio. Básicamente consta de dos electrodos, un electrolito y un circuito externo que pone en contacto eléctrico ambos electrodos. El electrodo negativo está formado por litio metal, mientras que el positivo está constituido por un material que es capaz de actuar como la especie anfitrión durante una reacción de inserción como por ejemplo $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. El electrolito consiste, en la configuración más simple, en una disolución de una sal de litio en un disolvente no acuoso. Durante el funcionamiento de la batería deben distinguirse dos procesos: el de carga y el de descarga.

Durante el proceso de descarga, en el electrodo negativo, se produce la oxidación de litio metal:



El electrón producido en esta semirreacción es conducido a través del circuito externo hacia el electrodo positivo. De igual forma el ión Li^+ se mueve a través del electrolito hacia el electrodo positivo donde se produce la reacción de reducción de la especie anfitrión así como la inserción de la especie huésped, Li^+ en este caso.



Después de dicha reacción el ion Li^+ parece conservar sus características iónicas por lo que puede decirse que la especie que es reducida por el aporte de electrones que llega del electrodo negativo a través del circuito externo es la especie anfitrión, A. La reacción global pues, que se produce durante el proceso de descarga, puede ser escrita como una reacción de litio metal con la especie anfitrión:

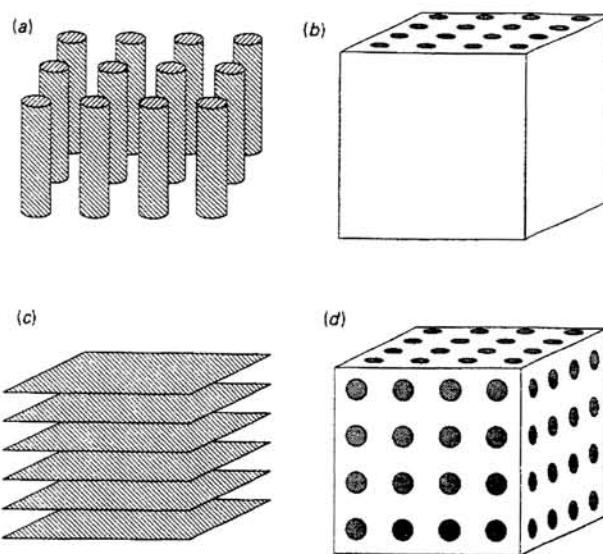
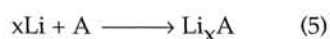


Fig. 1. Representación esquemática de los tipos de redes más frecuentes que presentan la especie anfitrión de una reacción de inserción. a) estructura en cadenas, b) tridimensional pero con un conjunto de sitios para el huésped formando una red monodimensional, c) laminar y d) tridimensional con una red de sitios tridimensional para el huésped (referencia [6]).

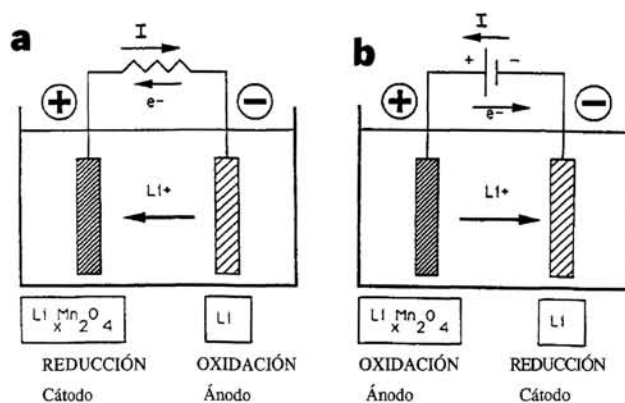


Fig. 2. Esquema de una batería de litio durante la etapa de a) descarga y b) carga.

Dado el alto poder reductor del metal litio esta reacción suele ser espontánea por lo que el flujo de electrones generado representa una energía aprovechable (célula galvánica).

En el proceso de carga debemos aportar energía (célula electrolítica) para invertir el sentido de la reacción y volver, así, a un estado que nos permita utilizar, ésto es, descargar la batería de nuevo. Así durante el proceso de carga en el electrodo positivo se produce la oxidación de la especie anfitrión (reacción de desintercalación, inversa de la reacción (4)) mientras que en el negativo se produce una deposición de litio metal (inversa de la reacción (3)) y en definitiva, el proceso global durante la etapa de carga resulta ser la reacción inversa de la mostrada con el número (5).

Del modo de funcionamiento expuesto puede comprenderse fácilmente que tan solo las reacciones de inserción que transcurran a través de un proceso de oxidación-reducción serán de alguna utilidad para la construcción de baterías. No obstante los requisitos que una reacción de inserción debe cumplir para llegar a ser utilizada en una batería son numerosos como podremos comprobar más adelante.

1.3. Parámetros Característicos

Uno de los parámetros que relacionan las posibilidades de una célula electroquímica con la reacción química que se produce es la capacidad. Ésta nos da idea del número de electrones que circularán por el circuito externo o lo que es lo mismo la cantidad de electricidad que puede almacenarse durante esa etapa. Dicha magnitud puede ser expresada como:

$$C = n z F \quad (6)$$

donde n es el número de moles de especie activa que participa en la reacción mientras que z es el número de electrones transferidos por cada mol y F la constante de Faraday. Aunque C viene dada en coulombios (C), si F se da en *C/equiv.*, la capacidad suele expresarse normalmente en Amperios-hora (Ah) ($1C = 1\text{Amperio-segundo}$). Se puede deducir fácilmente que si doblamos la masa de material activo doblaremos también la capacidad por lo que la información que se obtiene a partir de este parámetro no sería característica del proceso que tiene lugar sino de la batería en particular. La capacidad es pues un parámetro útil desde el punto de vista industrial y comercial pero las perspectivas de un material nuevo se comprenden mejor si uno se refiere a una magnitud intensiva; la capacidad específica, C_e , viene dada por:

$$C_e = C / W_t \quad (7)$$

donde W_t representa al peso de material activo.

En el caso de células basadas en reacciones de inserción de litio, dado que la inserción de un ion de litio corresponde a la transferencia completa de un electrón, el factor z que aparece en la ecuación (6) puede ser sustituido directamente por el número de iones litio insertados en la especie anfitrión (Δx).

Utilizando la capacidad específica tenemos ya cuantificada la cantidad de electricidad que se puede almacenar por unidad de masa si bien desconoceríamos cual sería la energía almacenable en la célula. El producto de la capacidad específica y el voltaje de salida es la llamada energía específica:

$$E_e = C_e V \quad (8)$$

La energía máxima que puede obtenerse por mol en condiciones normales mediante una determinada reacción de intercalación vendría dada por la variación de energía libre de dicho proceso:

$$\Delta G^0 = -n F \epsilon^0 \quad (9)$$

donde ϵ^0 representa el potencial termodinámico de equilibrio, ésto es la diferencia de potencial (V) que puede medirse entre los bornes de la célula cuando no pasa corriente a través de ella. Si el sistema no se encuentra en condiciones normales la aplicación de la ecuación de Nernst nos proporciona el valor de ϵ .

Las dimensiones de la energía específica serían J/g si F se expresa en *C/equiv.*, aunque normalmente la energía específica se suele expresar en Wh/Kg. En la definición de energía específica se ha supuesto que el voltaje de salida de la célula permanece constante durante toda la reacción, sin embargo es más general el caso en que dicho potencial varía durante el transcurso de la reacción. Esto es precisamente lo que ocurre en muchas reacciones de inserción, como por ejemplo el correspondiente a la inserción de litio en el sulfuro de titanio:

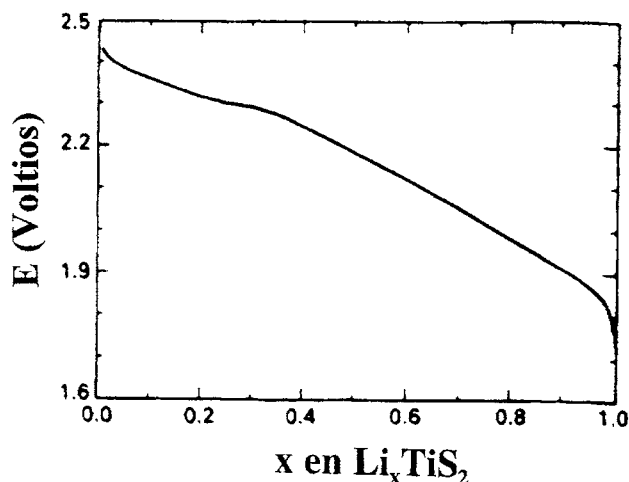
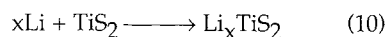


Fig. 3. Variación del voltaje de una célula $\text{TiS}_2/\text{El.}/\text{Li}$ en función del grado de inserción (x en Li_xTiS_2) (Por cortesía del Dr. M.S. Whittingham [8]).



donde para valores de $x < 1$ se forma una solución sólida cuya reacción de formación proporciona un potencial que va decreciendo a medida que la cantidad de litio insertado va aumentando como puede observarse en la figura 3. En estos casos la energía específica, a partir de las ecuaciones (7, 8 y 9), ha de ser definida como:

$$E_e = \frac{n z F}{W_t} \int_0^{x_{\max}} V(x) dx \quad (11)$$

habiéndose sustituido V por la integral del voltaje de la célula extendida al número de moles que reaccionan a medida que la reacción va progresando, ésto es decir en función de la variable x , que puede ser considerada como el grado de extensión de la reacción. Cabe señalar aquí que E_e es representada, por tanto, por el área bajo la curva de intercalación. Si la curva fuera de desintercalación el área bajo la curva representaría de nuevo una energía, la que deberíamos suministrar para la recarga de la batería. Sólo en el caso de que los dos procesos siguieran exactamente la misma curva dichas energías se igualarían, situación que no ocurre nunca puesto que debido a la resistencia interna (nunca nula) se produce la polarización de la batería y así $V_{\text{carga}} > V_{\text{descarga}}$. Así la energía suministrada para la recarga será siempre mayor que la que recibiremos posteriormente en descarga.

Otro parámetro importante para caracterizar la célula electroquímica es la potencia específica (W/g) que da idea sobre la rapidez con que la energía específica almacenada puede ser tomada del sistema para ser utilizada. Puede decirse que microscópicamente depende de la velocidad de difusión de los iones en el ánodo, cátodo y electrolito por lo que generalmente se determina empíricamente. Para el caso de las baterías de litio que se construyan utilizando electrolitos líquidos, parece claro que la etapa limitante será la difusión de iones Li^+ en el electrodo positivo. Esto obliga a que un buen material electródico deba tener un coeficiente de difusión de litio (D_{Li}) alto.

Tanto la energía como la potencia suelen, a veces, ser expresadas no en base a la masa del material activo sino a su volu-

men, nombrándose entonces como densidad de energía y de potencia respectivamente (Wh / dm^3 y W / dm^3).

Finalmente el estudio completo de una célula electroquímica que vaya a ser utilizada en una batería recargable requiere el conocimiento de la vida media de dicha célula. Básicamente representa el número de ciclos carga-descarga a los que puede ser sometida antes de que la capacidad, energía, etc., iniciales decrezcan significativamente. Debido a la gran cantidad de factores que influyen en este parámetro (reversibilidad de la reacción de inserción, reacciones secundarias, degradación del electrolito, resistencia de las interfases, etc...) es un parámetro que se determina experimentalmente.

1.4. La Reacción de Inserción y la Batería Óptima

La optimización de los parámetros característicos de una batería, ya mencionados en el apartado anterior obliga a que los componentes de la batería cumplan un gran número de requisitos. En función de la aplicación que se vaya a dar a la batería los valores óptimos de dichos parámetros varían. Así por ejemplo uno debe esperar valores altos de capacidad específica cuando se va a utilizar en dispositivos donde el principal requisito es mantener una cierta intensidad de corriente, no siendo importante que el voltaje de dicha batería sea alto (baterías de alta capacidad específica), mientras que otras veces nos interesará desarrollar baterías con un potencial de salida bastante elevado que generalmente representará también una alta energía específica) o, como es también frecuente, que se pueda disponer de esa energía almacenada en un período de tiempo bastante corto (baterías de alta potencia específica), etc... En general puede verse que el requisito fundamental es que los parámetros específicos característicos de la batería, anteriormente mencionados, sean máximos. Esto requiere, así, que tanto los componentes básicos de las células (electrodos y electrolito) como los materiales utilizados para el montaje de la batería (separador, colectores de corriente, carcasa, etc...) sean ligeros. Teniendo esto presente revisaremos los requisitos básicos que debe cumplir la reacción de intercalación, para poder ser considerada como candidata para el desarrollo de una batería secundaria de litio.

Como ya se mencionó previamente el primer requisito que debe cumplir la reacción de inserción, asumiendo que ya es reversible, es que transcurra a través de un proceso redox. Así, la especie anfitrión ha de ser susceptible de ser reducida y oxidada como es el caso de muchos óxidos y calcogenuros de metales de transición. Algunos de éstos además de poseer estructuras abiertas capaces de albergar iones Li^+ , poseen alta conductividad electrónica por lo que el mecanismo de inserción conllevaría la introducción de electrones extra en la banda de conducción. Puesto que el material tiene características metálicas la circulación de electrones a través del electrodo está muy favorecida lo que contribuye a la minimización de la resistencia eléctrica del conjunto de la batería, y por lo tanto representa una disminución de las pérdidas por efecto Joule evitándose, por otra parte, el sobrecalentamiento, nunca deseable, del sistema. No obstante no deben descartarse como candidatos a aquellos óxidos y calcogenuros de metales de transición con propiedades no metálicas. En estos si la estructura permite la inserción de litio ésta iría acompañada de la introducción de electrones en la banda de conducción (vacía hasta entonces) consiguiéndose, para ciertos grados de inserción, un nuevo compuesto de características metálicas. En ambos casos la

introducción de electrones se produce en una banda, la de conducción, que en la mayoría de óxidos de metales de transición, tiene una contribución muy elevada de los orbitales d del metal por lo que un criterio simplista permitiría decir que la reacción de inserción provoca una reducción del estado de oxidación formal del metal en el óxido. Teniendo esto en cuenta un buen criterio de aproximación para la búsqueda de nuevos materiales podría ser, por tanto, la investigación de los compuestos de este tipo que contengan al metal de transición en un estado de oxidación elevado, y susceptible, así, de ser reducido durante la reacción de inserción. Como ejemplos típicos podrían citarse el TiS_2 , V_2O_5 , y WO_3 . Hay que señalar, no obstante que esta aproximación resulta mucho menos rigurosa en el caso de los calcogenuros donde hay más proximidad energética entre los orbitales 2p del calcogenuro y los nd del metal respecto al caso del oxígeno. Así la mayor covalencia del enlace M-X respecto del M-O hace que el anión X tenga influencia en el proceso de intercalación y no pueda ahora hablarse de simple reducción del metal.

Aunque una célula electroquímica pueda ser construida utilizando cualquiera de los compuestos anteriormente citados, éstos deben, todavía, cumplir otro requisito para que dicha célula pueda llegar a ser utilizada en una batería. Este requisito está relacionado con la necesidad de que la capacidad de la batería sea máxima. De las ecuaciones (6) y (7) puede deducirse fácilmente que la capacidad específica será más elevada cuanto más pequeño sea el peso fórmula del material activo y más grande la cantidad de litio con la que puede ser insertado. Basándonos en el primer requisito mencionado uno puede en primera instancia descartar los calcogenuros de metales de transición como candidatos, excepto que la cantidad de litio que pueda ser insertada sea tan alta que compense su mayor peso fórmula. Los óxidos de los metales de transición parecen ser, así, inicialmente los materiales más adecuados.

Por otra parte, y desde un punto de vista comercial, el proceso de obtención del material activo deber ser barato o al menos no debe encarecer aún más el alto precio de las baterías recargables. En el mismo sentido el reciclado de las baterías usadas debe ser lo más barato posible por lo que el tratamiento del material activo de deshecho debe ser sencillo y por supuesto producir índices muy bajos de toxicidad.

2. ALGUNAS BATERÍAS DE LITIO

Uno de los primeros materiales que fueron propuestos como electrodo positivo para la construcción de baterías recargables de litio fue el pentóxido de vanadio (V_2O_5) [10]. En la figura 4

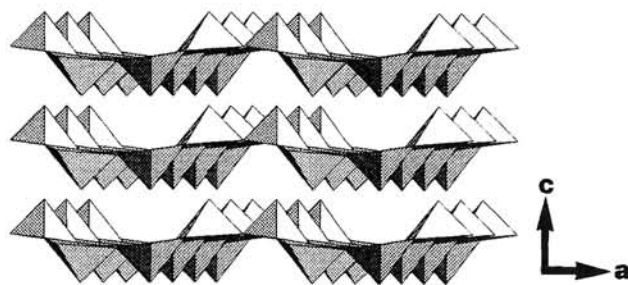


Fig. 4. Disposición esquemática de los poliedros de coordinación del vanadio en la estructura V_2O_5 (adaptado de referencia [11]).

puede verse que el óxido V_2O_5 tiene, en efecto, una estructura muy abierta, siendo en realidad un compuesto pseudolaminar donde el vanadio, por encontrarse en un estado de oxidación alto, podría ser reducido al producirse la inserción. En realidad han sido muy numerosos los estudios que han mostrado la aceptable reversibilidad de la inserción de un litio por fórmula de pentóxido de vanadio, esto es 0.5 átomos de litio por vanadio (0.5 Li/V). La inserción electroquímica de litio en V_2O_5 se produce a un potencial medio (entre 3.0 y 3.3 V) que es más que suficiente para aquellas aplicaciones en las que se requiera un potencial de salida muy estable. Sin embargo el uso de este óxido como electrodo positivo en baterías recargables de litio presenta algunos problemas, como por ejemplo su baja conductividad electrónica, si bien uno de los más importante es debido a la pequeña cantidad de litio que puede intercalar. Algunos trabajos posteriores han mostrado que es posible insertar cantidades mayores de litio en V_2O_5 de una forma reversible, [12], llegándose incluso a la obtención de un compuesto con un grado de litiación realmente elevado como es $Li_3V_2O_5$, que puede ser usado como electrodo positivo de alta energía específica (800 Wh/Kg de óxido) utilizando durante el proceso, aparentemente, dos de los tres litios (1Li/V) [13].

Para evitar el problema de la baja conductividad electrónica del V_2O_5 se propuso un óxido metálico de vanadio (V_6O_{13}) como electrodo positivo. Como puede verse en la figura 5 la estructura de este óxido [14], aun siendo tridimensional, contiene, como en el caso de V_2O_5 , huecos interconectados donde el litio puede ser acomodado y difundir. Cuando este óxido se inserta electroquímicamente la composición resultante, que en función de las condiciones de inserción, puede variar entre $Li_4V_6O_{13}$ y $Li_8V_6O_{13}$ implica la introducción de 0.67-1.33 Li/V. La formación de estos nuevos compuestos se produce a un potencial medio de 2.2 V, algo más bajo que para la célula de V_2O_5 si bien finalmente puede almacenar aproximadamente la misma energía específica (890 Wh/Kg) dado el alto grado de inserción que se puede alcanzar [15].

Uno de los avances más recientes en la búsqueda de nuevos materiales capaces de intercalar cantidades elevadas de litio de una forma bastante reversible se ha producido con la síntesis de un bronce de vanadio y cobre de composición $Cu_{0.2}V_2O_5$ [16]. Este material se ha obtenido por extracción de cobre de $\epsilon-Cu_{0.9}V_2O_5$ cuya estructura está representada en la figura 6. Aunque el compuesto de partida es ya capaz de intercalar cantidades apreciables de litio, (1.5 Li/V) el elevado peso fórmula limita la capacidad específica que tendría como electrodo positivo. La extracción de cobre, realizada en condiciones suaves permitió mantener la estructura de $\epsilon-Cu_{0.9}V_2O_5$, y por consiguiente las expectativas de conseguir un grado de inserción equivalente. En efecto $\epsilon-Cu_{0.2}V_2O_5$ es capaz de aceptar en su estructura durante una reacción de intercalación, y por tanto reversiblemente, 2.8 Li/fórmula a un potencial medio de unos 2.8 V por lo que se puede llegar a alcanzar una capacidad específica teórica de 380 Ah/Kg de óxido y una energía específica de 1100 Wh/Kg de óxido [16]. En la figura 7 puede verse el comportamiento ante sucesivos ciclos carga-descarga de una célula experimental que utiliza un electrodo positivo elaborado con dicho compuesto. Como en la mayoría de los casos el electrodo está fabricado a partir de una mezcla del material activo con carbón conductor. De esta forma se logra una mejora en la conductividad del electrodo y una menor pérdida de energía por efectos resistivos. En este caso concreto la participación del material activo es del orden del 89%. Durante las pruebas realizadas con este material se ha podido comprobar que después

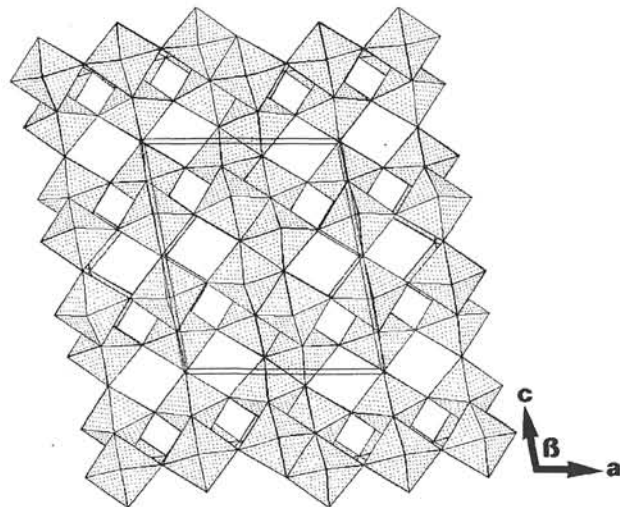


Fig. 5. Disposición esquemática de los poliedros de coordinación del vanadio en la estructura V_6O_{13} .

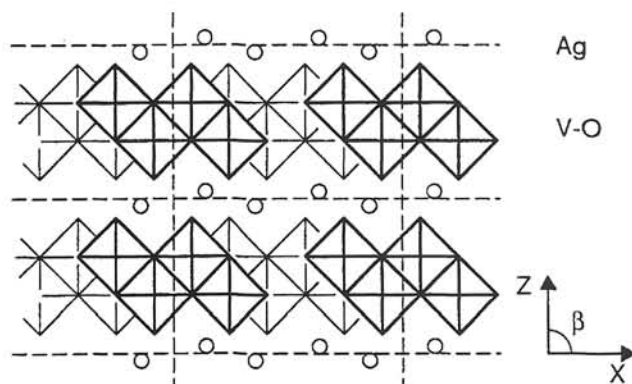


Fig. 6. Estructura laminar de $\epsilon-Ag_{0.9}V_2O_5$. Para el caso de $\epsilon-Cu_xV_2O_5$ el ángulo monoclinico β resulta ser de 111° si bien la disposición de los átomos es similar (adaptado de referencia [17]).

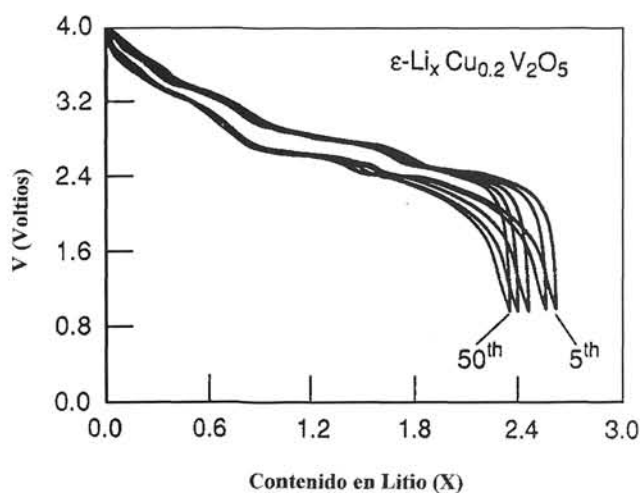


Fig. 7. Comportamiento cíclico de una célula $\epsilon-Cu_{0.2}V_2O_5/El/Li$ ([16]).

de unos cincuenta ciclos la capacidad específica inicial decrece tan solo un 15%. Aunque los datos disponibles hasta la fecha no permiten asegurar que este material pueda, en efecto, ser utilizado en una batería comercial si parecen ser, al menos, bas-

tante prometedores puesto que el valor de energía específica teórica antes mencionado es, de hecho, uno de los más altos que se han encontrado [18].

Los tres materiales mencionados hasta ahora como candidatos para la fabricación de electrodos de alta capacidad específica son óxidos de vanadio o relacionados. En cualquiera de estos casos la inserción de litio produce, según el formalismo antes mencionado, la reducción del correspondiente estado de oxidación del vanadio, especie que se encuentra para todos los casos anteriores situado en un poliedro de coordinación, formado por oxígenos, de características similares. La energía necesaria para la reducción de los correspondientes iones vanadio debe ser, en cierta forma próxima, por lo que el rango de potencial al que se produce la inserción es bastante similar. Si uno pretende por tanto utilizar un material cuya intercalación se produzca a un potencial diferente debe buscarlo en compuestos con cationes metálicos diferentes. Existen materiales que pueden intercalar litio a potenciales muy bajos tales como MoO_2 , WO_2 [19], C [20], de alguno de los cuales nos ocuparemos más adelante, o a potenciales muy altos tales como LiMn_2O_4 [21, 22], LiCoO_2 [23], LiNiO_2 [24]. No obstante para estos últimos casos, los productos se preparan ya litados por lo que se utilizarían para fabricar el electrodo de una célula descargada requiriendo su uso una primera etapa de activación o carga (desintercalación de litio). En la figura 8 se presentan, como ejemplo, algunos ciclos de desintercalación-intercalación para $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ [25]. Puede así observarse que la célula puede inicialmente ser cargada desde LiMn_2O_4 hasta prácticamente Mn_2O_4 ($\lambda\text{-MnO}_2$ en realidad) y posteriormente descargada mediante la inserción de nuevo de casi un litio por fórmula. Este proceso, que se produce a un voltaje extraordinariamente alto (>4 V), se puede repetir durante un gran número de veces sin que se aprecie una pérdida significativa de la capacidad. Sí puede verse sin embargo que la mayor pérdida de capacidad se produce durante el primer ciclo. Esto parece ser característico de electrodos formados por simple aglomeración de partículas activas, algunas de las cuales pueden llegar a quedar desconectadas eléctricamente durante el

primer ciclo. En la misma figura puede verse también la influencia que tiene el electrolito sobre la polarización de la célula, esto es la diferencia entre la curva de descarga y la de carga. Puesto que el funcionamiento de la célula se realiza bajo una intensidad de corriente constante, las curvas de carga y de descarga se encontrarán afectadas por un factor ohmico constante (+IR y -IR respectivamente) en el que la conductividad iónica del electrolito tiene una notable influencia al afectar a la magnitud R. Así de los dos casos estudiados el correspondiente a la célula que usa como electrolito la mezcla de carbonato de etileno (EC), dietoxietano (DEE) y LiClO_4 es el que presenta una polarización más baja.

Aunque todos los compuestos presentados hasta el momento son óxidos, no debemos pasar por alto ciertos calcogenuros de metales de transición que presentan también algunas características que les convierten en posibles electrodos positivos de baterías recargables de litio. Entre este tipo de compuestos cabe citar uno, el TiS_2 , el cual ha sido uno de los más estudiados tanto desde el punto de vista básico como aplicado. Posee una estructura laminar (Figura 9) donde es fácil intercalar iones litio. La reacción de intercalación se produce a un potencial medio de 2.5 V como puede verse en la Figura 3, alcanzándose un grado de intercalación máximo correspondiente a la composición LiTiS_2 . La energía específica resulta cercana a 560 Wh/Kg, bastante menor que algunos de los compuestos anteriormente presentados, si bien la alta reversibilidad de la reacción hace que el compuesto TiS_2 haya sido tenido en cuenta como electrodo. Éste es también el caso del sulfuro de molibdeno, MoS_2 [26] que a un potencial medio de unos 2.0 V es capaz de almacenar 320 Wh/Kg. El caso del seleniuro de niobio NbSe_3 [27] es quizá más llamativo puesto que con un peso fórmula tan elevado no sería, a priori, un compuesto a probar como electrodo positivo. No obstante cuando esto se hace, la gran cantidad de litio que es capaz de aceptar mediante una reacción de intercalación (3 iones litio/fórmula) hacen que, a pesar del bajo potencial al que esto ocurre (2.2 V) la capacidad específica (416 Ah/Kg) sea próxima a la del V_6O_{13} . La energía específica correspondiente, cercana a los 900 Wh/Kg hace

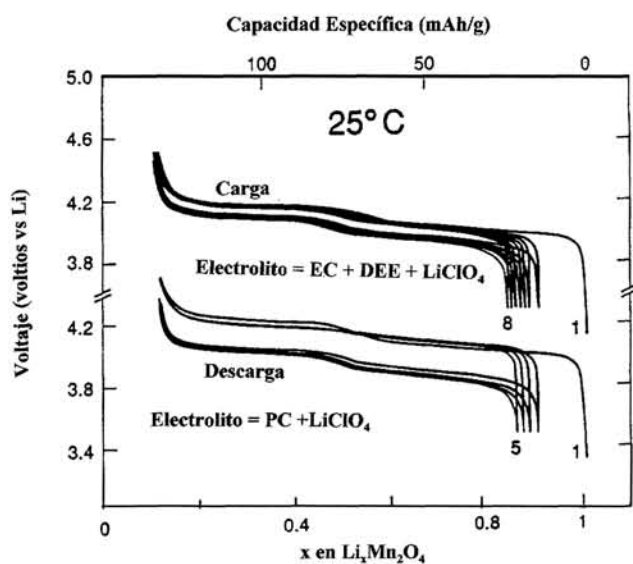


Fig. 8. Curvas voltaje-composición obtenidas durante sucesivas etapas carga-descarga de la célula $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{El.}/\text{Li}$ usando dos electrolitos distintos (Cortesía del Dr. D. Guyomard [25]).

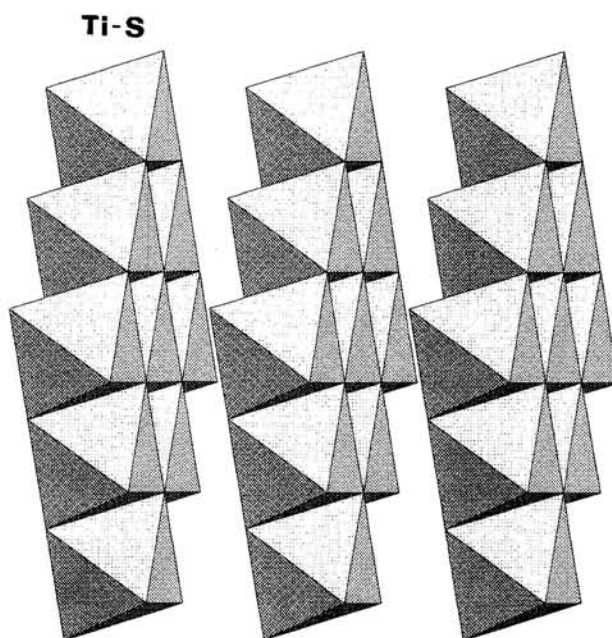


Fig. 9. Disposición esquemática de los poliedros de coordinación $[\text{TiS}_6]$ en la estructura de TiS_2 .

que este compuesto se sitúe entre los primeros candidatos para el desarrollo de nuevos electrodos positivos de baterías recargables de litio.

Los datos tan prometedores aquí presentados hicieron que numerosas empresas se lanzaran al desarrollo de este tipo de baterías. En la Tabla I se han recogido algunas de estas empresas junto con algunos datos sobre la batería a la que dedican su esfuerzo dentro de este campo [28].

TABLA I. PRESTACIONES OBTENIDAS POR ALGUNAS COMPAÑÍAS EN EL DESARROLLO DE BATERÍAS RECARGABLES DE LITIO. CON EXCEPCIÓN DEL ÚLTIMO EJEMPLO TODAS ESTAS BATERÍAS HAN SIDO YA COMERCIALIZADAS O IMPLANTADAS. DATOS PROVENIENTES DE LA REFERENCIA [28]

COMPañÍA	Densidad de Energía (W h/ dm ³)	Vida Media (nº ciclos)	Sistema
SAFT	175	50	Li-V ₂ O ₅
SONY	220	200	Li-MnO ₂
MATSUSHITA	220	40	Li-V ₂ O ₅
MOLI-ENERGY	120	400	Li-MoS ₂
EVEREADY	180	100	Li-TiS ₂
HONEYWELL	175	50	Li-V ₂ O ₅
AT&T	200	350	Li-NbSe ₃
GRACE	230	100	Li-TiS ₂

No obstante el desarrollo de estas baterías parece no estar cumpliendo las amplias expectativas que de ello se esperaba. Aunque esto pudiera justificarse por ser una tecnología reciente y en desarrollo, las perspectivas vienen limitadas, en cualquier caso, no por el material que debiera actuar como el electrodo positivo sino por electrodo negativo, éste es la lámina o barra de litio metálico. La presencia de este metal plantea inicialmente problemas de seguridad importantes dada su alta reactividad. Por el mismo motivo las baterías han de ser procesadas y montadas en condiciones de estricta ausencia de humedad (habitaciones secas) por lo que las técnicas e instrumentación específicas que han de ser utilizadas añaden un factor de encarecimiento a los costes de producción. No obstante el problema fundamental se produce durante el funcionamiento de la célula. Recordemos que el tipo de baterías sobre las que estamos tratando pueden describirse según la configuración:

Oxido/electrolito líquido/Li

y que durante la etapa de descarga en el electrodo negativo, formado por litio metal, se forman iones Li⁺, mientras que en la etapa de carga estos iones son reducidos a Li y depositados sobre la barra o lámina de litio que actúa como el electrodo negativo. Es este proceso el que origina el problema de funcionamiento ya que el litio depositado va creciendo de forma dendrítica. Las dendritas formadas durante sucesivas etapas carga-descarga pueden llegar a poner, por crecimiento no controlado, en contacto los dos electrodos de la célula, produciéndose finalmente el cortocircuito de ésta, y a veces incluso la explosión de la batería. En el mejor de los casos por tanto la vida media (número de ciclos carga-descarga) se reduce considerablemente. Por otro lado, parte del litio que crece dendríticamente puede llegar a quedar eléctricamente aislado al reaccionar con

el electrolito [29] por lo que es necesario disponer de un exceso de litio metálico respecto de la cantidad estequiométrica lo que contribuye a disminuir la capacidad específica, y magnitudes relacionadas directamente con ella, de la batería. Para solucionar estos problemas se han propuesto dos soluciones distintas: la construcción de baterías de litio con electrolito sólido por un lado, y de baterías de iones de litio (Rocking Chair) por otro.

3. LA BATERIA EN ESTADO SÓLIDO

La construcción de una batería a partir de células electroquímicas que utilicen un electrolito sólido, sea vidrio, sólido cristalino o polímero podría evitar el cortocircuito de las células bloqueando el crecimiento dendrítico de litio hacia el electrodo positivo. La solución parece ser de hecho efectiva, si bien introduce limitaciones importantes en algunos de los parámetros característicos anteriormente mencionados. Tengase en cuenta que los electrolitos líquidos que se han propuesto tienen conductividades iónicas a temperatura ambiente del orden de 10^{-2} - $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ mientras que por ejemplo para Li_{3.5}V_{0.5}Ge_{0.5}O₄ o la mezcla LiLi-Al₂O₃ [20], ejemplos típicos de electrolitos sólidos de litio, ésta resulta ser del orden de $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a la misma temperatura. Para algunos de los polímeros propuestos como los basados en el óxido de polietileno (PEO) el valor de la conductividad iónica sigue siendo bajo ($10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). En cualquiera de estos casos la baja conductividad iónica del electrolito afecta, por un lado a la resistencia interna de la célula provocando un aumento de la polarización, y por otra a la velocidad del proceso de inserción-desinserción reduciéndose así la potencia específica. No obstante para algunas aplicaciones en las que no se requiera una potencia específica muy alta estas baterías pueden llegar a ser útiles dadas algunas de las ventajas importantes que poseerían respecto a las construidas utilizando electrolitos líquidos. Así por ejemplo se podrían evitar problemas de co-intercalación del disolvente, la estabilidad electroquímica sería en algunos casos más amplia que la de los electrolitos líquidos probados hasta ahora, sobre todo a potenciales muy bajos (condiciones de reducción enérgica), y se evitarían problemas de disolución del material activo. Desde el punto de vista mecánico el uso de materiales con buenas propiedades plásticas para la elaboración del electrolito e incluso como matriz de los electrodos permitiría el diseño de baterías de formas muy diversas y sobre todo adaptables. Por último podría decirse que con el uso de electrolitos sólidos se evita el riesgo de derrame del electrolito en caso de ruptura de la batería, factor que si bien medioambientalmente parece importante no lo es menos para la implantación de estas baterías en el mundo de la microelectrónica [31].

Aunque a nivel de laboratorio estas baterías parecen ser prometedoras ninguna compañía se ha decidido a comercializarlas, si bien las investigaciones en esta línea continúan claramente apoyando esta potencial aplicación. El reciente avance en la mejora de la conductividad de PEO que mediante la adición de determinados disolventes puede llegarse a valores de conductividad del orden de 10^{-3} - $10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [32] y los resultados obtenidos por Hydro-Quebec [33] con una célula con electrolito polimérico de 50 µm, son claros ejemplos de esta actividad.

4. LA BATERIA DE IONES DE LITIO (ROCKING CHAIR)

El concepto de batería de iones de litio (rocking chair en la bibliografía inglesa) se basa en la utilización de dos compues-

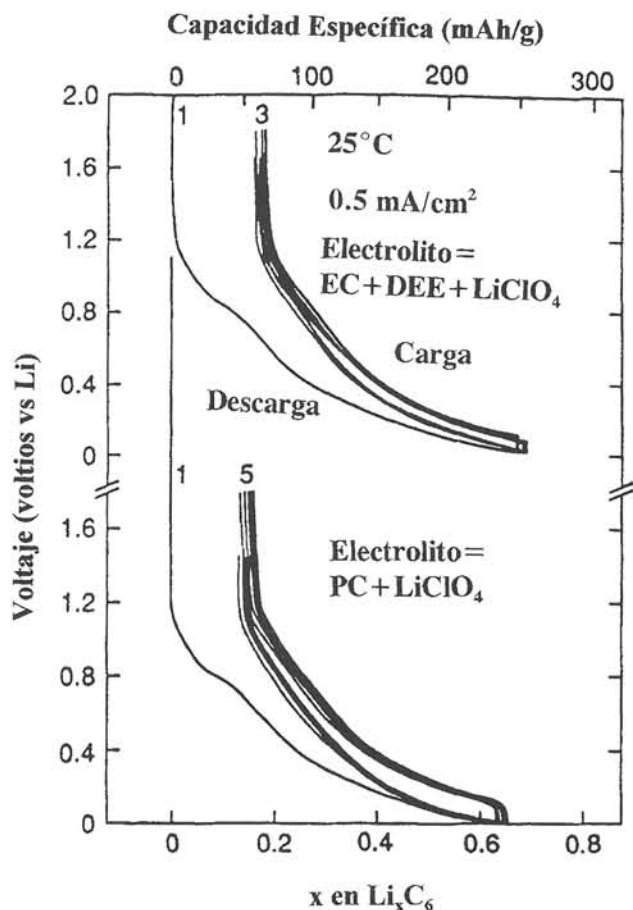


Fig. 10. Variación del voltaje de una célula C/EL/Li en función del grado de intercalación de Li en carbón (x en Li_xC_6) (Cortesía del Dr. D. Guyomard [25]).

tos de intercalación como electrodos de la batería, independientemente del estado de agregación del electrolito sólido. Uno de los electrodos debe estar previamente insertado con litio de tal forma que durante las sucesivas etapas de carga-descarga sean estos iones insertados los que se desinserten de un electrodo y se inserten en el opuesto. El potencial de salida de las células sería por tanto el correspondiente a la diferencia de potencial entre ambos compuestos de intercalación que puede estimarse de la diferencial de potencial de cada uno de ellos por separado respecto al par Li^+/Li . Para que el potencial de la «rocking chair» sea lo más alto posible debe buscarse como electrodo positivo un material que tenga, respecto litio, un potencial alto de intercalación y como electrodo negativo uno que lo tenga bajo. Los criterios para la búsqueda de materiales que intercalen litio a potencial bajo no están muy claros por lo que hasta ahora todos los materiales de este tipo que se conocen han surgido de la pura experimentación. Uno de los materiales que tienen un potencial de intercalación bajo respecto a litio es el grafito, si bien se obtienen mejores resultados usando un grafito con un alto grado de desorden a lo largo de la dirección c de su celda hexagonal, material que respondiendo al nombre de «coke» puede obtenerse comercialmente. Examinando las características del grafito se puede comprobar que cumple básicamente todos los requisitos para sufrir reacciones de intercalación: conduce la electricidad, es laminar, y por ser muy ligero la capacidad del electrodo sería muy alta aun intercalando pequeñas cantidades de litio, como efectivamente ocurre. En la figura 10 puede verse una curva típica vol-

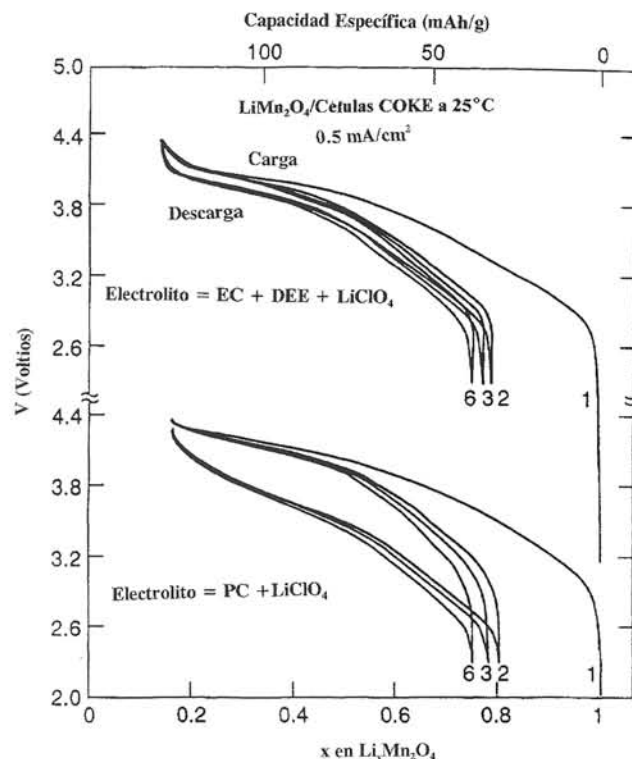


Fig. 11. Comportamiento cíclico de dos células con configuración de tipo «rocking chair» $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{EL}/\text{C}$ utilizando la misma relación de materiales activos ($m_+/m_- = 2.1$) pero dos electrolitos distintos (Cortesía del Dr. D. Guyomard [25]).

taje-composición obtenida durante la intercalación electroquímica de litio en coke [25]. La intercalación comienza a un potencial de aproximadamente 1 V pudiéndose obtener un compuesto de fórmula $\text{Li}_{0.6}\text{C}_6$ cuando se llega al mínimo potencial de 0 V respecto a litio. Puesto que el potencial de intercalación es bajo es un buen candidato a electrodo negativo en baterías de ión litio. Se observa una cierta pérdida de capacidad que resulta máxima durante el primer ciclo si bien dicha pérdida al no ser muy elevada permite el uso de este carbón como electrodo. Se cree que esta pérdida de capacidad puede ser debida a la formación de una capa pasivante en la superficie de los granos del carbón como consecuencia de la reducción del disolvente utilizado para la elaboración del electrolito, que resultaría catalizada por el contacto directo con el carbón [34]. Después del primer ciclo la capa pasivante protegería de alguna forma al carbón del contacto directo con el electrolito evitando así una reducción progresiva de éste pero permitiendo a la vez el paso de iones Li^+ a través de ella. En efecto, en C_6 después del primer ciclo se pueden intercalar aproximadamente 0.5 Li con una reversibilidad más que aceptable.

Cuando se construye una célula utilizando coke como electrodo negativo y un compuesto ya intercalado, de alto potencial de intercalación, respecto a litio, LiMn_2O_4 , por ejemplo, el resultado es el mostrado en la figura 11 [25]. El primer ciclo consiste en la carga de la célula durante la cual los iones litio se desinsertan de LiMn_2O_4 y se intercalan en el electrodo de carbón mientras que durante la etapa de descarga ocurre lo contrario. Este proceso, como puede verse en dicha figura puede ser repetido durante un gran número de ciclos. No obstante la obtención de este buen comportamiento conlleva la optimización de una serie de parámetros entre los que, como más característico de la configuración de una batería de iones de litio, se

encuentra la relación entre la masa de los electrodos, m_+/m_- (LiMn_2O_4 y carbón en este caso). Este parámetro, sin importancia crítica en las baterías de litio lo es en efecto para las «rocking chair» ya que cuando un electrodo se encuentre totalmente litiado el opuesto debe estar totalmente deslitiado. En caso contrario el exceso de masa de uno de los electrodos producirá una disminución de la capacidad y energía específica, al ser, este exceso de material, inactivo. La optimización de éste y el resto de los parámetros de la célula $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{Elec. Liq.}/\text{Coke}$ ha sido llevada a cabo recientemente en Bellcore (USA) [25]. Los últimos datos proporcionados por esta compañía indican que esta célula puede trabajar en un rango de 2-4.4 V a un ritmo de una carga-descarga cada cuatro horas (C/2) pudiéndose obtener una capacidad específica teórica de unos 70 mAh/gr de material activo (incluyendo así al electrodo positivo y negativo) y una energía específica teórica de 250 Wh/Kg de material activo. Aunque no se disponen de datos sobre los valores de estos parámetros en una batería real, éstos pueden estimarse, suponiendo que después del ensamblado y montaje de la batería dichos valores podrían ser reducidos a un 33% de los teóricos. Al igual que LiMn_2O_4 , tanto LiCoO_2 como LiNiO_2 pueden ser usados como electrodo positivo en células con configuración de «rocking chair» obteniéndose también resultados similares [35-37]. De hecho uno de estos materiales ya está siendo utilizado como electrodo positivo en una batería de iones de litio recargable comercializada por la compañía japonesa Sony a finales de 1991 para la alimentación de videocámaras. Como puede observarse en la figura 12 tanto esta batería comercial como las de LiMn_2O_4 y LiNiO_2 tienen una capacidad específica mayor que las ya hace tiempo comercializadas de Ni-Cd. Además el hecho de que el voltaje de salida de las primeras sea bastante más elevado hace que éstas posean una energía específica mayor (casi tres veces más alta), lo que da idea de las posibilidades reales de las baterías de iones de litio y la importancia tecnológica de las investigaciones de este campo.

Todos los materiales mencionados como electrodos para baterías de iones litio son estables en aire por lo que el ensamblado de estas baterías no requiere unas condiciones de trabajo tan exigentes como las que serían necesarias en caso de participar litio metálico como componente. Como se puede ver en la Figura 11 la célula C/Electrolito/ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ produce un potencial de salida inicial próximo a cero como corresponde a su estado de descarga (electrodo positivo litiado y negativo deslitiado) lo cual representa una gran ventaja puesto que se elimina el riesgo de cortocircuitos durante el montaje de la células. Por otro lado esto requiere que las baterías, una vez en poder del consumidor, deban ser recargadas antes de su primer uso de una forma análoga a las baterías Ni-Cd y a las ácido-plomo de sistemas portátiles.

5. APLICACIONES Y FUTURO

Aunque algunas de las aplicaciones de este tipo de baterías han sido indicadas previamente, se ha creído conveniente, comentar algunas más y sobre todo dar una idea de las posibilidades que estos sistemas pueden desarrollar en un futuro, que para algunos casos no se encuentra muy lejano.

Se debe empezar diciendo que el primer uso que se puede hacer de estas baterías sería la simple sustitución de las baterías clásicas dado que algunos de los parámetros básicos son cuando menos, similares. Puede estimarse que el 75% del mer-

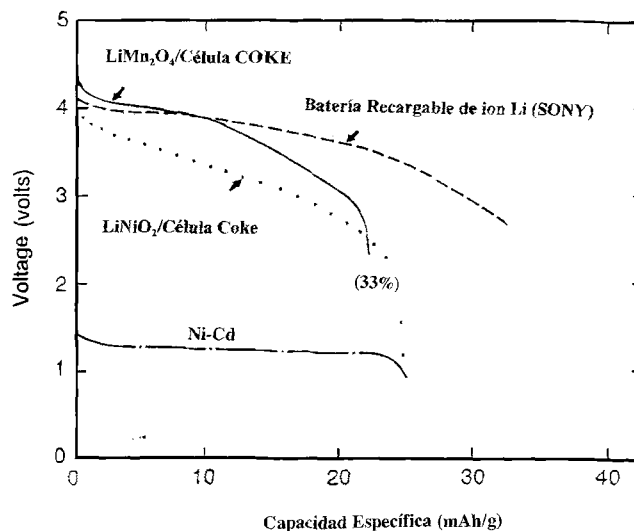


Fig. 12. Comportamiento en descarga de algunas células «rocking chair» y su comparación con el de una célula Ni-Cd (Cortesía del Dr. D. Guyomard [25]).

cado de las baterías recargables es generado por la industria automovilística, en la cual el uso está prácticamente dirigido a la ignición y alumbrado de vehículos. El sistema de tracción ha estado vedado a las baterías «ácido plomo» debido a la baja capacidad específica que presentan y que supondría que un vehículo eléctrico alimentado por estas baterías tendría una autonomía muy corta o un tamaño y peso excesivo. La utilización de baterías de litio, con una capacidad específica mayor, no supondría, por tanto una simple sustitución sino una notable mejora. Debemos considerar, además, la posibilidad de la implantación de baterías plásticas que podrían adaptarse a prácticamente cualquier rincón del vehículo (techo, suelo, puertas, etc.) lo que conllevaría una disminución importante del tamaño y peso de este hipotético vehículo eléctrico. El mismo problema de autonomía y peso puede ser resuelto con la sustitución de las baterías clásicas en sistemas portátiles (teléfonos, aparatos de audio, cámaras, ordenadores, etc.) y lo mismo puede decirse sobre los usos en el sector industrial (elevadores, alimentación y alumbrado de emergencia, nivelación de carga, etc.).

Existe otro campo importante donde la implantación de baterías de alta capacidad específica puede llegar a suponer un avance importante. Nos estamos refiriendo a la microelectrónica y a la mejora en el acceso a memoria en particular. Actualmente la tecnología de semiconductores implantada en dispositivos electrónicos requiere una potencia de no más de 10 mW a un voltaje más o menos constante dado el importante grado de miniaturización alcanzado en este campo. El diseño y fabricación de un chip con una microbatería implantada sería muy conveniente para conseguir la minimización del ruido de la señal eléctrica y la reducción de las pérdidas por disipación en lo que hoy se conoce como acceso dinámico a memoria (DRAM). Así las baterías de litio parecen ser uno de los candidatos para el desarrollo de microbaterías dado que poseen una elevada energía específica teórica y son ligeras. Como puede suponerse el desarrollo de microbaterías para microelectrónica (Battery on a chip) pasa por la preparación y apilamiento de capas delgadas de ánodo, separador, y cátodo. El problema del electrolito podría ser resuelto utilizando un electrolito sólido que a la vez haría las funciones de separador, puesto que para este tipo de aplicaciones, como ya se ha

comentado, no se necesitan baterías de potencia específica alta. Como puede suponerse la fabricación de este tipo de baterías debería integrarse en la tecnología actual de fabricación de componentes microelectrónicos por lo que esta hipotética aplicación abre una nueva línea de investigación en preparación de capas delgadas.

6. CONSIDERACIONES FINALES

A lo largo de las páginas precedentes se ha presentado una panorámica general sobre algunos aspectos de la química del sólido que se encuentran implicados en el campo de las baterías. No obstante, como ha podido comprobarse, ha sido inevitable hacer mención a una serie de aspectos que se encuadran dentro del campo de actuación de otras áreas de investigación. La obtención de polímeros con alta conductividad iónica y químicamente compatible con los materiales que forman los electrodos, el estudio de los fenómenos que se producen en la superficie de los electrodos, la búsqueda de nuevos electrolitos líquidos o de nuevos materiales de intercalación, hace necesario la colaboración en este área de campos como la electroquímica, la química de estado sólido, la química orgánica, etc., sin la cual el desarrollo de nuevas baterías estaría realmente limitado.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer a los Drs. J.M. Tarascon (Bellcore, USA) y D. Guyomard (Institut des Materiaux de Nantes, Francia) la información suministrada sobre sus últimos avances en baterías de rocking chair. ♦

REFERENCIAS

1. «Lead Acid Batteries» por H. Bode, Wiley, New York 1955.
2. «Batteries» Vol. 2 por K.V. Kordesch, Marcel Dekker, New York 1977.
3. «Comprehensive Treatise of Electrochemistry» Vol. 3, Ed. por J. O'M. Bockris, Brian E. Conway, Ernest Yeager y Ralph E. White, Plenum Press, New York 1981.
4. «Treatise on solid State Chemistry» Vol 3, Ed por N.B. Hannay, Plenum Press, New York 1976.
5. «Chemistry of Intercalation Compounds; Metal Guests in Chalcogenide Hosts» por M.S. Whittingham, Prog. Solid State Chem 12, 41-99 (1978).
6. «Solid State Electrochemistry», Cap. 7, por W. R. McKinnon, Ed. por P.G. Bruce, Cambridge University Press, Cambridge 1995.
7. «Intercalation Chemistry» Ed. por M.S. Whittingham y A.J. Jacobson, Academic Press, New York 1982.
8. M.S. Whittingham, J. Electrochem. Soc., 123, 315 (1976).
9. «Recent Progress in Intercalation Chemistry: Alkali Metals in Chalcogenide Hosts Structures» por J. Rouxel, Rev. Inorg. Chem. 1, 245-279 (1979).
10. C.R. Walk y J.S. Gore, comunicación presentada en Electrochemical Society Meeting, Toronto, 11-16 Mayo 1975.
11. J.A.A. Katelar, Z. Krist., 95, 9 (1936).
12. J.M. Cocciantelli, J.P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely y J. Labat, Journal of Power Sources 34, 103 (1991).
13. C. Delmas, S. Brethes y M. Menetrier, Journal of Power Sources 34, 113 (1991).
14. P. Hagemuller, Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol 4, pp. 572-576, Pergamon Press Ltd., Oxford 1973.
15. D.W. Murphy y P.A. Christian, Science 205, 651 (1979).
16. F. García-Alvarado, J.M. Tarascon y B. Wilkens, J. Electrochem. Soc. 139, 3206 (1992).
17. S. Anderson, Acta Chem. Scand. 19, 1371 (1965).
18. F. García-Alvarado y J.M. Tarascon. Patente USA n.º 5, 225, 297 (1993).
19. D. W. Murphy, F. J. DiSalvo, J.N. Carides and J.V. Waszczak, Mat. Res. Bull. 13, 1395 (1978).
20. M. Mori et al., J. Power sources 26, 545 (1989).
21. J. M. Tackery, P.J. Johnson, L.A. de Picotio, P. G. Bruce and J.B. Goodenough, Mat. Res. Bull. 19, 179 (1984).
22. J.M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 134, 1345 (1987).
23. K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman and J.B. Goodenough, Mat. Res. Bull. 15, 783 (1980).
24. M.G.S.R. Thomas, W.I.F. David, J.B. Goodenough, P. Groves, Mat. Res.
25. D. Guyomard y J.M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 139, 937 (1992).
26. D. W. Murphy, P.A. Christian, Science, 205, 651 (1979).
27. R.R. Chianelli, M.B. Dines, Inorg. Chem., 14, 2417 (1975).
28. «Solid State Batteries: Materials Design and Optimization» por C. Julien y G. Nazri, Kluwer Academic Publishers, Norwell 1994.
29. I. Yoshimatsu, T. Hirai, J. Yamaki, J. Electrochem. Soc., 126, 349 (1979).
30. «Solid State Chemistry and its Applications» por A.R. West, John Wiley and Sons, New York 1984.
31. F. Shokoohi, J.M. Tarascon, B.J. Wilkens, D. Guyomard y C.C. Chang, J. Electrochem. Soc. 139, 1845 (1992).
32. R. Huq, G.C. Farrington, Solid State Ionics 57, 277 (1992).
33. «Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems», Ed. por T.A. Skotheim, Dekker Pub. New York 1988 (pag. 41).
34. R. Fong, U. Von Sacken and J. R. Dahn, J. Electrochem Soc., 137, 2009 (1990).
35. T. Nagaura, 4th International Rechargeable Battery Seminar, Deerfield Beach, Florida 1990.
36. J.R. Dahn, U. Von Sacken, M.W. Juskow y H. Al-Jabany, J. Electrochem. Soc., 138, 2207 (1991).
37. Y. Nishi, H. Azuma, A. Omaru, Patente USA 4,959,281, 25 Sep., 1990.

Recibido: 27-7-96

Aceptado: 12-10-96

